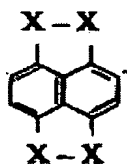


### Summary of JP 55-6755 A

A high dielectric constant composite comprising:

a charge transfer complex of high electroconductivity which is blended by an organic compound of high electroconductivity by which a part of structures are expressed with a formula



Where  $X = S, Se$

among the portions used as the frame of a structural formula or a charge transfer complex of high conductivity which makes the organic compound an electronic donor at a rate not more than 10wt% in an insulating polymer.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—6755

① Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 B 3/30

C 08 K 5/45

// H 01 G 4/18

識別記号

CAH

庁内整理番号

6574—5E

7016—4J

6790—5E

④ 公開 昭和55年(1980)1月18日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 高誘電率組成物

工株式会社内

② 特 願 昭53—80256

② 出 願 昭53(1978)6月30日

② 発 明 者 池野忍

門真市大字門真1048番地松下電

② 発 明 者 三川礼

生駒市新旭ヶ丘11—16

① 出 願 人 松下電工株式会社

門真市大字門真1048番地

② 代 理 人 弁理士 松本武彦

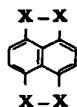
明 細 書

1. 発明の名称

高誘電率組成物

2. 特許請求の範囲

(i) 構造式の骨格となる部分の構造のうち少なくとも一部は構造式



ここに、X = S, Se

で表わされる高電導性の有機化合物またはこれを電子ドナーとする高電導性の電荷移動錯体が、絶縁性ポリマーに10wt%以下の割合でブレンドされてなることを特徴とする高誘電率組成物。

(ii) 比抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である特許請求の範囲第(i)項記載の高誘電率組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明はフィルムコンデンサ材料等として用いられる高誘電率組成物に関する。

そして、この発明は、薄膜形成能、加工性にすぐれ、高誘電率でかつ低損失の高誘電率組成物を提供することを目的とする。

近時、電子機器の小型化に伴い、その構成部品であるコンデンサも、より小型化および高性能化されることが望まれている。

ところで、コンデンサの静電容量Cは、よく知られているように、

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 (A / l)$$

ここに、 $\epsilon_r$ : 誘電体の比誘電率(以下、単に「誘電率」という)

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率

A: 有効電極面積

l: 誘電体の厚み

で表わされる。したがって、コンデンサの静電容量Cを大きくするためには、誘電率 $\epsilon_r$ が高く薄膜形成能のある誘電体を用いることが望まれる。

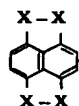
ところが、従来より用いられているポリステレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の高分子材料は、誘電特

性および加工性が良く、薄膜形成能を有し、かつ、巻取りが可能であるというすぐれた利点を備えたものではあるが、その誘電率が2~4と低いため、いまだ十分に満足できるものではなかった。そこで、このような高分子材料の誘電率を高めるための試みは従来からいくつかなされてきたが、シアノエチル化セルロース、ポリ弗化ビニリデン等で例示されるように、そのほとんどが双極子モーメントの大きな有機基の配向分極を利用するものであった。

しかしながら、配向分極の利用による高誘電率化には、1)高分子のような内部粘性の高い媒体中の双極子は高周波領域では電場に追隨して動くことができず、誘電率が低下し、 $\tan \delta$ が増加する、2)双極子モーメントの大きな極性基の存在はイオン性不純物の解離を促進し、吸湿性を高めやすいほか、ポリマーの絶縁性を低下させる等の不利益の発生が避け難いと考えられ、実際上も上記両物質によって達成される誘電率が10~15程度と低いものであったため、配向分極を利用するの

で用い、これを絶縁性ポリマーにブレンドすることも提案し、界面分極を利用した高誘電率組成物の提供にすでに成功している。しかし、その後も、さらに一層すぐれた高誘電率組成物を求めて実験、研究を重ねる間に、1,8:4,5-ビス(ジチオ)ナフタレンや5,6:11,12-ビス(ジチオ)ナフタセンに代表される一群の構造近似化合物がそれ自体で、またはTCNQ等のテトラシアノ化合物との電荷移動錯体の形ですぐれた電導性成分となりうることを見出し、その後実験、研究を進めた結果、ついに、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、構造式の骨格となる部分の構造のうち少なくとも一部の構造が式



ここに、 $X = S, Se$

で表わされる高電導性の有機化合物またはこれを電子ドナーとする高電導性の電荷移動錯体が、絶

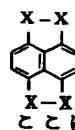
はなく、界面分極を利用して高誘電率化を図る方法がこの発明者らによって提案されている。すなわち、図面に模式的に示すように、誘電率 $\epsilon_1$ 、導電率 $\sigma_1$ の媒体1中に、誘電率 $\epsilon_2$ 、導電率 $\sigma_2$  ( $\epsilon_2 > \epsilon_1$ )の異成分2を粒子状に分散させるようにする方法がそれである。この場合、媒体1中における異成分2の分散状態はミクロには不均一でありマクロには均一となっているため、このようにしてつくられた複合物に電圧を印加すると、異成分2中の電子的キャリアは外部電場に追隨して移動するが、異成分2が絶縁性の媒体1によって覆われているため、このキャリアは絶縁相との界面でせき止められ、もはや直流電導に寄与することができないので、ここに集積して分極を示すことになる。このような分極すなわち界面分極によって、この複合物は高誘電率特性を示すのである。

この発明者らは、界面分極の利用による高誘電率化法のひとつとして、電導性の有機成分である低分子もしくは高分子のテトラシアノキノジメタン(以下、「TCNQ」と略す)塩を分散成分と

絶縁性ポリマーに10wt%以下の割合でブレンドされてなることを特徴とする高誘電率組成物をその要旨とするものである。

つきに、この発明を詳しく説明する。

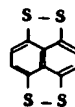
この発明にかかると高誘電率組成物は、構造式の骨格となる部分の構造のうち少なくとも一部の構造が式



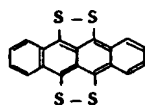
ここに、 $X = S, Se$

で表わされる高電導性の有機化合物(A)自体を電導性成分とするかまたはこの化合物(A)を電子ドナーとする高電導性の電荷移動錯体(CT錯体)を電導性成分とするものである。

化合物(A)としては、式



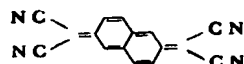
で表わされる 1, 8 : 4, 5 - ビス (ジチオ) ナフタレン (これはテトラチオナフタレンとも呼ばれるので、以下、「TTN」と略す) やこのものの S が Se に代ったビス (ジセレノ) ナフタレンあるいはこれらの誘導体、さらに、式



で表わされる 5, 6 : 11, 12 - ビス (ジチオ) ナフタセン (これはテトラチオテトラセンとも呼ばれるので、以下、「TTT」と略す) やこのものの S が Se に代ったビス (ジセレノ) ナフタセンあるいはこれらの誘導体が例示される。

TTT の室温での比抵抗値が  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  であることから理解されるように、化合物 (A) は一般に高電導性であるから、この発明においては化合物 (A) 自体が電導性成分として絶縁性ポリマーにブレンドされることがある。しかし、化合物 (A) を電子ドナーとしてテトラシアノ化合物を電

\* TNAP とは、11, 11, 12, 12 - tetracyanonaphtho-2, 6-quinodimethane のことであって、下式で表わされる。



絶縁性ポリマーとしては、絶縁性が高く、かつ、化合物 (A) やその CT 錯体とのブレンドによって薄膜をつくることのできる高分子材料でありさえすれば何でもよい。すなわち、絶縁性ポリマーは熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれであってもよい。誘電体としては誘電損失の小さいことが望まれるので、絶縁性ポリマーも通常は誘電損失の小さなもののなかから選ばれる。しかし、このようなものに限定されることはない。この発明の場合の絶縁性ポリマーとして用いられるものを例示すれば、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキシド等である。

子アクセプターとする電荷移動錯体は、第 1 表に例示するように、極めて高い電導性を示すため、この発明における好ましい電導性成分となりうる。化合物 (A) と電荷移動錯体をつくる電子アクセプターとしては、テトラシアノ化合物のほか、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲンや芳香族ニトロ化合物等も用いられる。なお、この発明において、電荷移動錯体として用いられる TCNQ 塩は、Simple Salt であっても Complex Salt であってもともに有効である。

第 1 表

CT 錯体	電子ドナー	電子アクセプター	(アクセプター)/(ドナー) [モル比]	電導度 $\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
I	TTT	TCNQ	1	1
II	TTT	TCNQ	2	100
III	TTT	TNAP*	1	2.5
IV	TTN	TCNQ	1	40

界面分極の利用によって高誘電率化するためには、前述のように、電導性成分がポリマー中に粒子状に分散することが重要であるから、ブレンドする化合物 (A) やその CT 錯体とポリマーとが完全に相溶するのではなく、むしろ適度な親和性を有する程度にとどまることが望ましい。この点、一般にコンデンサ用ポリマーとして用いられているポリスチレン、ポリスルホン等上掲の各ポリマーは、化合物 (A) やその CT 錯体を均一に溶解することができず、ミクロに不均一に分散させるだけであるから、好ましいのである。

絶縁性ポリマーに対する化合物 (A) やその CT 錯体の配合割合は、10 wt% 以下、好ましくは 7 wt% 以下である。化合物 (A) やその CT 錯体の配合割合が 10 wt% を越えると、組成物はやはり高誘電率ではあるが電導性が増すため誘電体として不適当となるからである。

この発明にかかる高誘電率組成物の比抵抗値は、絶縁性ポリマーの種類と化合物 (A) やその CT 錯体の含量等の関係によって種々異なるが、誘電体

としての性質からすれば、一般には  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  以上のものであることが望ましい。

つぎに、ブレンド法について説明する。

マイクロに不均一に分散した不均一誘電体を得るためには溶液ブレンドが好適であるが、ロール混練その他の方法も除外しない。溶液ブレンド法は、化合物(A)やそのCT錯体と絶縁性ポリマーの両者を単一または混合溶媒中で溶解してキャスト法によりフィルムにする方法である。一般に、残留溶媒は組成物の  $\tan \delta$  を増加させるので、低損失の組成物を得る場合には、熱時乾燥を行い、残留溶媒をできるだけ少なくする必要がある。別法としては、絶縁性ポリマーのフィルムを、電導性成分(化合物(A)やそのCT錯体)を溶解した溶液中で膨潤させて、フィルム内に電導性成分を拡散させた後、このフィルムを取出し、乾燥する方法も考えられる。

一般に、化合物(A)やそのCT錯体は、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、

N-メチルピロリドン系の溶媒に溶解しやすいので、通常これらの溶媒が實用されるが、これらに限定されるものではなく、テトラヒドロフラン、アセトン、クロロホルムその他の溶媒も単独であるいは混合して用いられる。均一でピンホールのないフィルムを作成するためには、むしろ沸点の異なる溶媒を混合して用いる方が好ましいと嘗える。

この発明にかかると高誘電率組成物は、上記のように、高電導性の有機化合物(A)またはこれを電子ドナーとする高電導性の電荷移動錯体を電導性成分として用いているので、高周波領域まで高誘電率であり、かつ、低損失であるとともに、有機物質からなる分散成分が絶縁性ポリマーにブレンドされてなるブレンドポリマーであるから、薄膜形成能、加工性にすぐれるという特長もある。

つぎに、この発明の実施例について述べる。

#### [実施例1]

文献(C. Marshall, C. Stumm, Bull. Soc. Chim. France, 1949, 418)に従って、ナフタ

センとイオウをトリクロロベンゼンとともに加熱することによりTTTを得た。

このTTT 0.50gをトリクロロベンゼンとニトロベンゼンの混合溶媒に熱時で溶かし、これを、TCNQ 0.29gを上記と同様の混合溶媒に熱時溶解させて得た溶液に加えると、瞬時にしてTTT-TCNQの1:1錯体が析出した。この錯体を濾過、洗浄し乾燥した後、加圧成形し、室温での比抵抗値を求めたところ、 $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

つぎに、ここで得た錯体とポリスチレンとをそれぞれ所定量ずつとり、ジメチルホルムアミド中で均一に混合した後、これをガラス板上にキャストし、室温で真空乾燥した。溶媒がほとんど蒸発した後、60℃でさらに30時間真空乾燥することによって、サンプル1, 2のブレンドポリマーフィルムを得た。各フィルムの両面にアルミニウムを真空蒸着して3電極を取り出し、室温で電気測定を行った。

その結果を配合比(錯体含量で表わす)と併せて第2表に示す。

第2表

サンプル	配合比 (wt%)	比抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	誘電特性					
			f (Hz)	50	110	1K	10K	1M
1	2.0	$10^{10}$	tan $\delta$	36.4	36.2	35.9	35.7	30.4
				0.0051	0.0046	0.0031	0.010	0.049
2	4.0	$10^{10}$	tan $\delta$	82.1	82.1	80.9	79.6	76.2
				0.012	0.011	0.0090	0.037	0.053

## 〔実施例2〕

F. Wudl らの方法〔J. Am. Chem. Soc. 98, 252 (1976)〕によってTTNを合成し、実施例1と同様にして、TTNとTCNQの当量を反応させることによって、TTN-TCNQの1:1錯体を得た。この錯体の比抵抗値は $5 \Omega\text{-cm}$ であった。

このTTN-TCNQとUCC社製のポリスルホン(P-1700)を、実施例1と同様にして、ブレンドすることによって、3, 4のブレンドポリマーフィルムを得た。

上記ブレンドポリマーフィルムの室温における電気測定結果を、配合比(錯体含量で表わす)と併せて第3表に示す。

(以下余白)

第 3 表

サンプル	錯体含量 (wt%)	比抵抗値 ( $\Omega\text{-cm}$ )	誘電特性					
			f (Hz)	$\epsilon'$	$\tan\delta$	1 K	10 K	100 K 1 M
3	2.5	$10^{11}$	50	26.3	0.0084	26.2	24.2	22.5
4	6.5	$10^{10}$		9.25	0.0084	9.23	8.82	7.73
						0.011	0.014	0.013
						0.011	0.014	0.017

## 〔実施例3〕

TTTを、実施例1と同様にして、ポリスチレンまたはポリスルホンに重量比で4.0 wt%になるようにブレンドしフィルム化することによって、サンプル5, 6のブレンドポリマーフィルムを得た。

上記ブレンドポリマーフィルムの室温における比抵抗値と50 Hzにおける誘電特性を第4表に示す。

第 4 表

サンプル	絶縁性ポリマー	比抵抗値( $\Omega\text{-cm}$ )	$\epsilon'$	$\tan\delta$
5	ポリスチレン	$10^{12}$	73	0.011
6	ポリスルホン	$10^{13}$	62	0.0091

## 4. 図面の簡単な説明

図面は界面分極が生じる高誘電率組成物の構造模式図である。

1…媒体 2…異成分(電導性成分)

